

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭62-249653

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 L 9/01

識別記号

厅内整理番号

X-6779-4C

⑯ 公開 昭和62年(1987)10月30日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 ゲル状芳香剤組成物

②特願 昭61-82820

②出願 昭61(1986)4月10日

③発明者 山崎 承三 埼玉県南埼玉郡宮代町宮代台1-19-3

③発明者 林信弘 船橋市本町5-19-2-203

③発明者 布施 美香子 市川市二俣678-11-501

④出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

④代理人 弁理士 羽鳥修

## 明細書

## 1. 発明の名称

ゲル状芳香剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

室温で液体且つ揮発性のパラフィン系炭化水素50~90重量%、スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体2~30重量%及び香料0.5~30重量%からなるゲル状芳香剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はゲル状芳香剤組成物、さらに詳しくは、特定のパラフィン系炭化水素を香料揮散のための担体とし、スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体をゲル化剤として形成した透明で美麗なゲルで、香料の揮散に応じて、ゲルの体積が透明で美しい状態を維持し乍ら減少し、しかも香料の揮散が安定なゲル状芳香剤組成物に関するものである。

## (従来の技術)

ゲル状芳香剤組成物に使用されるゲルは、水性

ゲルと油性ゲルに大別される。

水を媒介とする水性ゲルにおいて主に使用されるゲル化剤には、天然物としては、寒天、カラギーナン及びベクチン等があり、また合成物としては、水不溶性の高吸収性樹脂を用いたもの（特開昭58-138461号公報）及び水溶性高分子（特開昭55-81655号公報）等がある。

しかし、この様な水性ゲルには幾つかの欠点がある。1つは、水性ゲル中に香料を乳化分散させる場合、香料の種類によっては安定性が著しく悪く、長期間の保存により香調の変化あるいは異臭の発生を生じる問題がある。このような問題を解決するためには、水性ゲル中で不安定な単品香料（リナリアルアセテート、ベンジルアルコール等のエステル系、あるいはシクラメンアルデヒドのようなアルデヒド系）を使用しない等の方法が考えられるが、上記香料は調合香料の基剤となるもので、上記香料を抜いては嗜好性の高い調合香料を得難い。そこで、このような欠点を補うために、上記香料に安息香酸アルカリ金属塩

等のハイドロトロープ剤を添加したり（特開昭55-15438号）、特定の磷酸塩または炭酸塩を添加し、更にpHを調整するなどの方法が提案されているものの、その分ゲルの配合や製法が複雑になることは避けられない。また、香料を担持させた水性ゲルの他の欠点は、水は殆どの香料よりも揮散し易いため、香料及び水の揮散量のバランスが崩れるのが速く、安定した香調、強さを保持し難いことである。

また、油性ゲルは、水性ゲルの欠点を比較的カバーし易く、ゲル状芳香剤組成物を形成するためのゲルとしては水性ゲルに比して有利な点が多いが、香料選択上及び外見上の問題点を有している。

即ち、油脂を媒介とする油性ゲルのゲル化剤としては、ステアリン酸ナトリウム（特開昭55-141243号）、金属石鹼（特開昭56-89261号）、シベンジリデンソルビトール（特開昭56-41967号）、微粉末シリカ（特開昭54-92630号）及びN-アシルアミノ酸誘導体（特開昭51-19139号）等が挙げられ

るが、ステアリン酸ナトリウム及び微粉末シリカを用いて形成される油性ゲルは、ゲル強度が充分ではなく、不透明で且つひび割れが起き易く外見上好ましくない。金属石鹼を用いる場合には、ゲル形成時の添加量が20重量%以上と多量になり、しかも透明ゲルを形成し得る香料選択の幅が狭い。ジベンジリデンソルビトールを用いる場合には、担体がSP値が約8.7未満の溶剤、例えばリモネンオイル、バラフィンオイル等の炭化水素溶剤ではゲルを形成しないため、エタノール等を主な溶剤とせざるを得ず、揮散コントロールにも問題がある。N-アシルアミノ酸誘導体を用いる場合には、透明ゲルを得られる溶剤（担体）が炭化水素系溶剤の中ではテルペン系に限られ、バラフィン系では、経日変化によりゲルの不透明化が起る。また、テルペン系の溶剤はそれ自体の臭が強いため、テルペン系溶剤を用いると得られる香調が限られる欠点がある。

また、熱可塑性ゴムを用いた揮散性香料組成物が特開昭50-129755号公報に記載されて

おり、該公報には上記香料組成物に本発明におけるSEBS共重合体と類似の構造をもつSBS共重合体を用いることが記載されているが、上記香料組成物は、SBS共重合体を熱可塑性ゴムとして用いるもので、熱可塑性ゴムに可塑剤、安定剤、香料を混練した固体香料組成物であり、ゲル状芳香剤でなく、香調も一定でなく、揮散とともに均一な体積の減少を生じるものではない。

#### 〔問題を解決するための手段〕

本発明者らは、透明で美麗なゲル状態が香料の揮散終了時まで持続し、香料の揮散が安定で、且つ衝撃に強いゲル強度を有するゲル状芳香剤組成物を提供することを目的として種々検討した結果、香料揮散のための担体として、室温で液体且つ揮発性のバラフィン系炭化水素を特定量用い、ゲル化剤としてステレン-エチレン-ブチレン-ステレン共重合体（SEBS共重合体）を特定量用いることにより上記目的が達成されることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、

室温で液体且つ揮発性のバラフィン系炭化水素50～90重量%、ステレン-エチレン-ブチレン-ステレン共重合体2～30重量%及び香料0.5～3.0重量%からなるゲル状芳香剤組成物を提供するものである。

以下に本発明のゲル状芳香剤組成物について詳述する。

本発明のゲル状芳香剤組成物における室温で液体且つ揮発性のバラフィン系炭化水素は、香料の担体（分散媒）として用いられるもので、該バラフィン系炭化水素としては、炭素数8～16程度で且つSP値が6.5～8.0程度のものが好ましく、25℃での蒸気圧が1～20mmHg程度のものが特に好ましい。このバラフィン系炭化水素の配合量は50～90重量%、好ましくは70～85重量%である。

また、本発明のゲル状芳香剤組成物におけるSEBS共重合体は、香料を担持（分散）させた上記バラフィン系炭化水素のゲル化剤として用いられるもので、該SEBS共重合体としては、スチ

レン／ポリオレフィン比が 1.0 / 9.0 ~ 4.0 / 6.0 度の倒錯もしくは直鎖状の共重合体で可塑剤を含有しないものが好みしく、特にステレン／ポリオレフィン比が 2.9 / 7.1 ~ 3.5 / 6.5 度であり、20%トルエン溶液の 2.5 ℃における粘度が 4.00 cP 以上である共重合体が好みしい。この S E B S 共重合体の配合量は 2 ~ 30 重量%、好みしくは 8 ~ 20 重量% である。S E B S 共重合体が 2 重量% 未満、特に 1% 以下ではゲル強度が不足し、30% 超ではゲル化するものの香料揮散の悪化、揮散残渣の増加が起こり目的とするゲル状芳香剤組成物を得難くなる。

また、本発明のゲル状芳香剤組成物に用いられる香料は、透明ゲルを得るために上記パラフィン系炭化水素に溶解する香料でなければならず、そのような香料であれば、その種類には特に制限されないが、SP 値 1.0 以下の単品香料を用いた調合香料が好みしく、特に 9.5 以下の単品香料を用いた調合香料が好みしい。

しかし、SP 値 1.0 以上の単品香料を用いた調

合香料でも該調合香料における SP 値 1.0 以上の単品香料の割合が 5.0 重量% 以下、さらに好みしくは 3.0 重量% 以下であれば、系に完全に可溶化するので完全な透明ゲルが得られるから、目的とする香調等に応じ、上記パラフィン系炭化水素に溶解し得る調合香料を調製することができる。上記香料の配合量は、0.5 ~ 3.0 重量%、好みしくは 5 ~ 20 重量% で、0.5 重量% 未満では香りが弱く、30 重量% 超ではゲル強度の低下をまねくため、目的とするゲル状芳香剤組成物を得難くなる。

本発明のゲル状芳香剤組成物は、上述の如く、香料の粗体として上記のパラフィン系炭化水素を用い、ゲル化剤として S E B S 共重合体を用いることにより所期の目的を達成し得るもので、パラフィン系炭化水素を配合しない場合には、本発明のゲル状芳香剤組成物の重要な利点の一つである香料揮散とともにゲルの体積が減少し、その終点が目で見てはっきりわかるという特徴が失われる。すなわち、例えば、香料 9.0 重量% に対し S E B

S 共重合体 1.0 重量% を用いてゲル化させた場合には、粘性のある液体状になってゲル化せず、逆に S E B S 共重合体の配合量を増加させた場合、例えば香料 2.0 重量%、S E B S 共重合体 8.0 重量% によりゲル化させた場合には固化するが、揮散する割合が 20 重量% 未満迄で、体積の減少はわずかである。また、香料の粗体として上記パラフィン系炭化水素以外のものを用いた場合及びゲル化剤として S E B S 共重合体以外の従来のゲル化剤を用いた場合には、従来の問題点を解決できず本発明の目的を達成できない。

尚、本発明のゲル状芳香剤組成物において、均一な香料の揮散が行われ、香りの強さ、香調が最後まで変化しない効果が奏せられるのは、香料とその粗体である上記パラフィン系炭化水素との相互作用も寄与しているものと認められる。

上述した本発明のゲル状芳香剤組成物は、次のようにして容易に得られる。

即ち、上記液状パラフィン系炭化水素 5.0 ~ 9.0 重量%、S E B S 共重合体 2 ~ 30 重量% 及び

香料 0.5 ~ 3.0 重量% の混合物を 100 ℃ 以下で加熱攪拌し、S E B S 共重合体が充分に溶解して透明になった時点で該各液を適当な容器に移し放冷するか、種々の形状の型に入れて放冷後、型より取り出すことにより、美麗な透明ゲルである本発明のゲル状芳香剤組成物が得られる。尚、上記混合液は、60 ℃ 以下に冷えれば速やかにゲル化するので、本発明のゲル状芳香剤組成物は短時間で容易に得られ、また、製造時に油溶性の着色料を添加することにより、着色された透明のゲル状芳香剤組成物とすることもできる。

#### [実施例]

##### 実施例 1

香料 (フローラル系調合香料) 1.0 重量%

炭素数 8 ~ 16 (C<sub>12</sub> が 8.0 %)

のイソパラフィン系炭化水素

(IP ソルベント 1620、出光

石油化学) 7.0 重量%

S E B S 共重合体 [ステレン／オ

レフィン比 = 2.8 / 7.2、クレイ

トン G 1 6 5 0 、 1 5 0 0

cps (前記条件下) 、 シュ

ル化学製】

20重量%

上記原料を混合し、混合物を100℃で約30分間攪拌し、S E B S共重合体が完全に溶解した時点で直径7cm、高さ3cmの円柱形のA S製透明容器に流し込み室温で放冷し、透明で美麗なゲル状芳香剤組成物（本発明品1）を得た。このゲル状芳香剤組成物は彈性もあり、非常に衝撃に強かった。

また、対照として、上記実施例におけるS E B S共重合体の代わりにステアリン酸ナトリウムを用いた以外は上記実施例と全く同様にしてゲル状芳香剤組成物（対照品）を得た。

上記本発明品1及び上記対照品について、香調、香りの強さ及び透明性の経日変化を調べた。その結果を下記第1表に示す。

第1表

|       | 0日      | 10日     | 20日          | 30日       |
|-------|---------|---------|--------------|-----------|
| 香調    | ○<br>○  | ○<br>○  | ○<br>△       | ○<br>×    |
| 香りの強さ | ○<br>○  | ○<br>○  | △ *1<br>△ *1 | ○<br>× *2 |
| 透明性   | ○<br>*3 | ○<br>*3 | ○<br>*3      | ○<br>*3   |

上記第1表中、香調、香りの強さ及び透明性の各欄の上段は本発明品1の結果を示し、下段は対照品の結果を示す。

○：殆ど変化なし

△：一部変化あり

×：明らかな変化あり

\*1：香りの強さが弱まった。

\*2：香りの強さが著しく弱まった。

\*3：不透明

上記第1表に示す結果から、本発明品1は、香調、香りの強さ及び透明性の何れにおいても経日変化が認められないことが判る。

また、上記本発明品1及び上記対照品について、20℃下に揮散試験を行った。その結果を第1図に示す。第1図に示す結果から、本発明品1は、対照品と異なり香料の揮散が安定していることが

判る。

更に、本発明品1と対照品について香料の揮散による外観変化（形状変化）を観察したところ、本発明品1は、体積が均一に減少していく残渣を僅かしか出さなかったが、対照品は、体積が不均一に減少し且つ途中でしづしづとなり見苦しい外観を呈した。

### 実施例 2

上記実施例1において用いた香料及びイソバラフィン系炭化水素の使用量を下記第2表の如く代えた以外は実施例1と全く同様にしてゲル状芳香剤組成物（本発明品2及び3）を得た。

得られた本発明品2及び3も、実施例1で得た本発明品1と同様な種々の性能（性状）を有しており、且つ本発明品1、2及び3は、何れも第2図に示すように、香料の配合量の変化に関係なく揮散速度が安定していた。

第2表

|              | I  | II | III |
|--------------|----|----|-----|
| 香料           | 10 | 20 | 30  |
| イソバラフィン系炭化水素 | 70 | 60 | 50  |
| S E B S      | 20 | 20 | 20  |

上記第2表中、I、II及びIIIは、それぞれ本発明品1、2及び3を得るための原料配合（重量%）を示す。

### 実施例 3

前記実施例1において用いたイソバラフィン系炭化水素をノルマルバラフィン系炭化水素（ネオチオゾールL C、中央化成㈱）に代え、且つ香料及びノルマルバラフィン系炭化水素の使用量を下記第3表の如く代えた以外は実施例1と全く同様にしてゲル状芳香剤組成物（本発明品4、5及び6）を得た。

得られた本発明品4、5及び6は、何れも、実施例1で得た本発明品1と同様な種々の性能（性状）を有しており、且つ第3図に示すように、S E B Sの配合量の変化に関係なく揮散速度が安定

していた。

第 3 表

|              | IV  | V   | VI  |
|--------------|-----|-----|-----|
| 香料           | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| n-パラフィン系炭化水素 | 8 0 | 7 0 | 6 0 |
| SEBS         | 1 0 | 2 0 | 3 0 |

上記第3表中、IV、V及びVIは、それぞれ本発明品4、5及び6を得るための原料配合(重量%)を示す。

## 実施例 4

香料(ストラス系調合香料) 8 重量%

炭素数8~16(C<sub>12</sub>が8.0%)

のイソパラフィン系炭化水素

(IPソルベント1620、出光

石油化学) 7.2 重量%

SEBS共重合体(ステレン/オ

レフィン比=29/71、クレイ

トンG1652、550cps

(前記条件下)、シェル化学製) 2.0 重量%

上記原料を用いた以外は実施例1と全く同様にしてゲル状芳香剤組成物(本発明品7)を得た。

得られた本発明品7は、実施例1で得た本発明品1と同様な種々の性能(性状)を有していた。

## (発明の効果)

本発明のゲル状芳香剤組成物は、透明で美麗な外観を呈し、衝撃にも強いゲルであり、揮散とともに均一に体積が減少して残渣も僅かであり、使用し得る香料の幅が広く、香調、香りの強さの経時変化も少ない等、芳香剤として種々の優れた性能(性状)を有するものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明品及び対照品についての揮散試験結果を示す、絶対揮散量(g)一経日の関係グラフ、第2図及び第3図は、何れも、本発明品についての揮散試験結果を示す、絶対揮散速度(g/day)一経日の関係グラフである。

特許出願人

花王株式会社

代理人弁理士

羽鳥 健

